

~

Tetsuro MITSUI et al.  
Birch, Stewart, Kolisch + Birch LLP  
703/205-8000  
649-9499  
Filed 3/22/04  
10/805,364

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 3 月 3 1 日

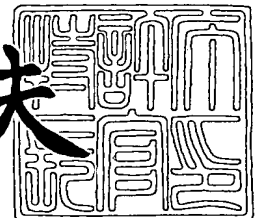
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 9 5 2 8 2  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 0 9 5 2 8 2 ]

出 願 人  
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2 0 0 4 年 4 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 5 0 8 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 31-3164

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/015

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 林 誠之

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 三ッ井 哲朗

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100105647

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小栗 昌平

    【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

    【識別番号】 100105474

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 本多 弘徳

    【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀微粒子乳剤の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 可溶性銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液を混合して連続的にハロゲン化銀微粒子を調製する方法において、核形成の後、パイプライン内で連続的にオストワルト熟成を施すことを特徴とするハロゲン化銀微粒子乳剤の製造方法。

【請求項 2】 可溶性銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液を混合して連続的にハロゲン化銀微粒子を調製する方法において、該微粒子を調製する装置はそれぞれ実質的に滞留部分を持たない核形成用混合器と熟成装置で構成されることを特徴とするハロゲン化銀微粒子乳剤の製造方法。

【請求項 3】 該ハロゲン化銀微粒子の円相当径の変動係数が 15% 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のハロゲン化銀微粒子乳剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲン化銀乳剤に関するものであり、さらに詳しくは単分散なハロゲン化銀微粒子乳剤の連続式の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

写真用乳剤において、高感度化に有利であるハロゲン化銀平板粒子の薄板化には微粒子添加成長法が有用である。ハロゲン化銀平板粒子の成長段階において、

単分散な微粒子を用いた成長を行うと、多分散な微粒子を用いた場合の成長に比べて平板粒子の薄板化が可能であり、単分散微粒子を用いた成長の優位性が知られている（例えば特許文献 1 参照）。単分散な微粒子の調製方法としては、反応容器中に水溶性銀溶液とハロゲン化アルカリ水溶液を添加してハロゲン化銀微粒子を調製するバッチ式がこれまでに報告されている（例えば特許文献 2 参照）。しかし、バッチ式では成長に用いる微粒子濃度を上げるために添加液濃度を高

くした場合は、単分散化する微粒子サイズが大きくなってしまい、小サイズで単分散な微粒子を得ることができなかった。また、連続式では、核形成から微粒子添加までを常に一定時間に保つことが可能であり単分散微粒子の長時間の安定供給も容易であるのに対し、バッチ式では微粒子添加中にあらかじめ調製した微粒子を安定に保つ必要があるという問題があった。

そこで、添加液濃度の高い条件における、小サイズ域でのサイズ制御が可能で、かつ、連続的に供給可能な単分散ハロゲン化銀微粒子の新たな調製法が望まれていた。また、近年急速に進歩しつつある先端材料技術分野においてナノ粒子を中心とする微粒子素材の重要性が日に日に増しており、ナノスケールでサイズ制御可能な単分散ハロゲン化銀微粒子は今後幅広い応用が期待できる。

#### 【0003】

##### 【特許文献1】

特公平7-23218号公報

##### 【特許文献2】

特開平9-197587号公報

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、小サイズ域でサイズ制御可能な単分散ハロゲン化銀微粒子の連続式の製造方法を提供するものである。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、以下の方法によって達成される。

#### 【0006】

(1) 可溶性銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液を混合して連続的にハロゲン化銀微粒子を調製する方法において、核形成の後、パイプライン内で連続的にオストワルト熟成を施すことを特徴とするハロゲン化銀微粒子乳剤の製造方法。

(2) 可溶性銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液を混合して連続的にハロゲン化銀微粒子を調製する方法において、該微粒子を調製する装置はそれぞれ実質的に滞留部分を持たない核形成用混合器と熟成装置で構成されることを特徴とするハロゲ

ン化銀微粒子乳剤の製造方法。

(3) (1) のハロゲン化銀微粒子を調製する方法において、該微粒子を調製する装置はそれぞれ実質的に滞留部分を持たない核形成用混合器と熟成装置で構成されることを特徴とする (1) に記載のハロゲン化銀微粒子乳剤の製造方法。

(4) 該ハロゲン化銀微粒子の円相当径の変動係数が 1 5 % 以下であることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれかに記載のハロゲン化銀微粒子乳剤の製造方法。

#### 【0 0 0 7】

##### 【発明の実施の形態】

本発明で言う連続的とは、ハロゲン化銀微粒子の核形成混合器内やそのあとの熟成装置内、またそれらをつなぐ送液配管等において、滞留部分をもたないということである。

#### 【0 0 0 8】

本発明で言う核形成とは、銀イオンとハロゲン化物イオンが微粒子に成長する数だけ集まり、結晶核を生成させる工程を意味する。ただし、結晶核の生成と結晶核の成長を完全に分離することはできず、該工程中には幾分かの結晶核の成長も含むものとする。

#### 【0 0 0 9】

本発明で言うパイプラインとは、オストワルト熟成が行われる部分であり、外部温度制御により効率よく内部溶液の温度制御が可能な程度の伝熱性をもつ素材で構成されている。該ハロゲン化銀微粒子溶液の流速と、該パイプラインの全長そして直径によりオストワルト熟成の時間が決定される。

#### 【0 0 1 0】

本発明でいうオストワルト熟成とは、核形成直後の多分散な微粒子の小サイズ成分のみを溶解させ、適当な微粒子サイズ域中で単分散化を行うものである。熟成前の多分散な微粒子においては、微粒子間サイズ差が大きいため、その形状は不安定でありオストワルト熟成は進みやすい。しかし、熟成が進み、単分散化した微粒子においては、微粒子間のサイズ差が小さくなるため、その形状は安定化しオストワルト熟成は抑制される。

**【0011】**

実質的に滞留部分を持たないとは、混合器の混合層における滞留時間が、好ましくは0.001～10秒、より好ましくは0.001～3秒、さらに好ましくは0.001～1秒ということである。ここで、混合器の混合層における水溶性銀溶液、ハロゲン化アルカリ水溶液、および分散媒水溶液の滞留時間は、安定状態でハロゲン化銀微粒子を調製している条件下において該微粒子を供給する速度（1秒あたりの容量）で混合器の容量を割った値を意味する。

**【0012】**

核形成用混合器は、水溶性銀夜液、およびハロゲン化アルカリ水溶液、および必要に応じて分散媒水溶液を該混合器中に添加することにより小サイズのハロゲン化銀微粒子の結晶核を連続的に調製できる混合器であれば特に制限ない（比較的多分散であっても構わない）。

**【0013】**

熟成装置とは、核形成混合器で得られた比較的多分散なハロゲン化銀微粒子または結晶核に対してオストワルト熟成により単分散化を行う装置である。該オストワルト熟成は、熟成後の該微粒子サイズ、分布などを制御するために一定温度で一定時間、熱エネルギーを加える必要があり、該熟成装置はそのために必要となる内部溶液の温度を制御する機能を有している。

**【0014】**

ハロゲン化銀微粒子の円相当径は直接法電子顕微鏡観察から求めることができ、同等の投影面積を有する円の直径として求める。微粒子であるため熟成などによりサイズが大きくなりやすいために、添加される微粒子の観察は熟成抑制剤または成長抑制剤で粒子変化を止めた後、観察する。もしくは添加されるハロゲン化銀微粒子を直ちに電子顕微鏡観察用メッシュ上に乗せ、直ちに水分を除去して観察する。マイナス100℃以下の温度で電子顕微鏡観察することによりハロゲン化銀微粒子観察が容易になる。

**【0015】**

円相当径の変動係数とは全ハロゲン化銀微粒子の円相当径の分布の標準偏差を平均円相当径で割った値である。本発明のハロゲン化銀微粒子は単分散であるこ

とが特徴であり、本発明の全ハロゲン化銀微粒子の円相当径の変動係数は15%以下であり、好ましくは10%以下である。

#### 【0016】

本発明の製造方法について具体的な調製方法を、装置とハロゲン化銀微粒子調製の2つに分けて詳しく説明する。

#### 【0017】

まず、装置について説明する。

本発明における連続式単分散微粒子調製装置は、ハロゲン化銀微粒子核形成を行う混合器と、それに接続された熟成装置を有する。また、該連続式単分散微粒子調製装置は、用途に応じて、該混合器と該熟成装置をつなぐ熟成を制御しえない送液配管や、pHや電位などの条件を変更するための溶液添加装置、他のハロゲン化銀微粒子を添加するための添加装置、あるいは別のハロゲン化銀微粒子を調製する別混合器を含む場合もある。

#### 【0018】

ハロゲン化銀微粒子核形成を行う混合器は、水溶性銀夜液、およびハロゲン化アルカリ水溶液、および必要に応じて分散媒水溶液を該混合器中に添加することによりハロゲン化銀微粒子を連続的に形成できる混合器であれば特に制限はないが、密閉型攪拌層に2本以上の回転軸を用いて攪拌する混合器、もしくは直線状噴流にして攪拌する混合器、もしくは層流を利用した混合器などが好んで用いられる。より好ましくは、密閉型攪拌層に2本以上の回転軸を用いて攪拌する混合器が用いられる。

#### 【0019】

該混合器の好ましい構造、および使用態様について説明する。

図1に示したように、混合器1に水溶性銀溶液、ハロゲン化アルカリ水溶液及び必要に応じて分散媒水溶液を各々添加系（供給口）2，3及び4に導入する。

（この際、必要に応じて分散媒水溶液は、水溶性銀溶液および／またはハロゲン化アルカリ水溶液に混合して添加しても良い）混合器内でこれらの溶液を急速且つ強力に混合して、ただちに系（排出口）5によって反応容器に導入し、反応容器中でハロゲン化銀微粒子を形成する。



## 【0020】

本発明の混合器の一実施形態を示す。従来のように攪拌羽根に駆動軸をとりつけ、混合器の外の駆動機によって攪拌羽根をこの様な高速で回転すると、その混合槽と駆動軸のシールが大変困難になってきた。本発明においては、下記に示す様に、磁気カップリングで連結される攪拌羽根と外部磁石による磁気誘導による回転によって、駆動軸を用いないことによりこの問題を解決する。図1において、攪拌槽6は、上下方向に中心軸を向けた攪拌槽本体7と、該攪拌槽本体7の上下の開口端を塞ぐ槽壁となるシールプレート8とで構成されている。攪拌槽本体7及びシールプレート8は、透磁性に優れた非磁性材料で形成されている。攪拌羽根9、10は、攪拌槽6内の相対向する上下端に離間して配置されて、互いに逆向きに回転駆動される。各攪拌羽根9、10は、それぞれの攪拌羽根9、10が近接する槽壁（シールプレート8）の外側に配置された外部磁石11、12と磁気カップリングCを構成している。即ち、各攪拌羽根9、10は、磁力でそれぞれの外部磁石11、12に連結されており、各外部磁石11、12を独立したモータ13、14で回転駆動することで、互いに逆向きに回転操作される。

## 【0021】

さらに、図1において該混合器は、攪拌される水溶性銀溶液、ハロゲン化アルカリ水溶液、必要に応じて分散媒水溶液を流入させる3つの液供給口2、3および4と攪拌処理を終えたハロゲン化銀微粒子乳剤を排出する排出口5とを備えた攪拌槽6と、該攪拌槽7内で回転駆動されることで該攪拌槽6内の液体の攪拌状態を制御する攪拌手段である一对の攪拌羽根9、10とを備えてなる。該混合器は円筒状のものが良く用いられるが、直方体、六角型、その他の種々の形体が用いられる。さらに該一对の攪拌羽根は攪拌槽6内の相対向する上下端に離間して配置されて、互いに逆向きに回転駆動される。この一对の攪拌羽根は図1では相対する上下方向に配置したが、相対する横方向でもよく、また斜め方向でもよい。図1では、相対する位置に一对の二つの攪拌羽根を用いたが、二つ以上の対をなした、互いに逆向き回転する4個以上の偶数個の攪拌羽根を用いてもよいし、対をなさない奇数個（1個を含む）の攪拌羽根を用いることもできる。また対をなした互いに逆向き回転する偶数個の攪拌羽根と、奇数個（1個を含む）の攪拌

羽根を併用することによって、さらに効率の良い攪拌を実施できる。

#### 【0022】

本発明の混合器においては、該混合器内で相対向する攪拌羽根を駆動する際、より高い混合効率を実現するには、その攪拌羽根を高速で回転する必要がある。その回転数は1000rpm以上、好ましくは3000rpm以上、より好ましくは5000rpm以上である。

#### 【0023】

図2に、攪拌槽6の下端部に磁気カップリングCの構成を示す。この一実施形態の磁気カップリングCは、この磁気カップリングCを構成している各攪拌羽根9、10に、図示の様に、N極面とS極面とが回転中心軸線15に対して平行でかつ該回転中心軸線16を挟んで重なる如く配置された両面2極型磁石16を使用している。外部磁石12は、N極面とS極面とが回転中心軸線5に直交する平面上で回転中心軸線15に対して対称位置に並ぶ左右2極型磁石（U字型磁石）17を使用している。この磁気カップリングCにおいて、上記とは逆に、外部磁石12に両面2極型磁石16を使用して、攪拌羽根9、10には左右2極型磁石17を使用しても、同様の作用効果を得ることができる。

#### 【0024】

上記の磁気カップリングCでは、外部磁石12と攪拌羽根9、10との間を結ぶ磁力線Lは、図3（a）の様になり、例えば左右2極型磁石同志で磁気カップリングを構成した場合に形成される磁束と比較して、磁石相互間を結ぶ磁束の径を倍増できると同時に、外部磁石12が回転操作された場合に、図3（b）に示す様に磁束が撓んで磁束の切断を防止する磁束粘性を持たせる事ができ、カップリングとしての結合強度が大幅に向上して、モータ13、14に高回転型のモータを使用することで、攪拌羽根9、10の高速回転を可能にすることができる。

#### 【0025】

本発明の混合器の攪拌は、一对の攪拌羽根を同一回転しても逆向きに回転してもよいが、逆向きに回転することが好ましい。また、回転数は、同じ回転数で駆動させてもよいし、異なった回転数で駆動させてもよい。

#### 【0026】

本発明の混合器には、滞留時間を減少させる目的で混合器内の容積を下げるために、上記混合器の攪拌槽を貫通する回転軸をもち、この回転軸周りをシールした混合器を用いることも好ましい。この場合も、一對の攪拌羽根を同一回転しても逆向きに回転してもよいが、逆向きに回転することが好ましい。また、回転数は、同じ回転数で駆動させてもよいし、異なった回転数で駆動させてもよい。

#### 【0027】

本発明においては、混合器に保護コロイド水溶液を添加するが、下記のような添加法が用いられる。

- a 分散媒水溶液を単独で混合器に注入する。分散媒水溶液の濃度は0.5%以上、好ましくは1%以上がよく、20%以下である。流量については、水溶性銀溶液とハロゲン化アルカリ水溶液の流量の和の少なくとも20%以上300%以下で、好ましくは50%以上200%以下である。
  - b ハロゲン化アルカリ水溶液に分散媒水溶液を含有せしめる。分散媒の濃度は0.4%以上、好ましくは1%以上であり、20%以下である。
  - c 水溶性銀溶液に分散媒を含有せしめる。分散媒の濃度は0.4%以上、好ましくは1%以上で、20%以下である。分散媒にゼラチンを用いる場合、銀イオンとゼラチンでゼラチン銀をつくり、光分解及び熱分解して銀コロイドを生成するため、水溶性銀溶液とゼラチン溶液は使用直前に添加する方がよい。
- 上記a～cの方法は、各々単独で用いてもよいし、それぞれ組合せてもよく、また、三つの方法同時に用いてもよい。

#### 【0028】

本装置において、ハロゲン化銀微粒子核形成を行う混合器の微粒子乳剤排出口（例えば、図1中5）に熟成装置が接続されるため、使用する溶液の粘度が高い場合などには、熟成装置および送液配管による圧力損失が発生し、混合が不十分となる場合がある。このような場合、調製されるハロゲン化銀微粒子の円相当径の増加、円相当径変動係数の増大、双晶比率の増加などが生じたり、該混合器中に該微粒子の凝集によるつまりが生じる可能性がある。このため、該混合器の攪拌羽根の回転数を増大させる等、混合器の混合力を増強させて使用することが好ましい。

**【0029】**

該核形成用混合器と熟成装置は、制御された熟成を行えない送液配管で接続してもよい。制御された熟成を行えないとは、配管中に導入される溶液の温度を制御する機能を有さないか、あるいは送液配管中に滞在する時間を配管中に導入される溶液の流量に応じて変更できないか、あるいはその両方であることを意味する。該送液配管の内径は該配管内で滞留が生じないように十分小さい必要があり、かつできる限りその体積は小さいことが望ましい。ただし、内径が小さすぎると、溶液の粘度が高い場合などには圧力損失が増大し、該混合器中の攪拌効率や送液配管中の送液の効率を低下させてしまうので、該送液配管の内径は導入される溶液の流量、粘度等に応じて圧力損失を極度に増大させない程度に大きいことも必要である。移送配管中の滞在時間は、好ましくは5分以下、より好ましくは2分以下、さらに好ましくは1分以下である。

**【0030】**

熟成後の微粒子サイズを制御しかつ十分な単分散化を行うために、熟成装置は微粒子乳剤の温度が制御可能であり、また温度制御された該微粒子乳剤を設定された時間保持することができる。該熟成装置は、滞留部分をもたず該熟成前ハロゲン化銀微粒子の導入から排出までを連続的に行える装置であれば、特に制限はないが、以下のような装置が好ましく用いられるので以下に説明する。

**【0031】**

該熟成装置は、必要に応じて急激に内部溶液の温度を変更できる管状構造装置と内部溶液の温度制御可能な温調付パイプラインからなる。それぞれの内径は、滞留を生じさせない程度に小さく、かつ圧力損失を増大させない程度に大きい必要がある。該熟成装置に導入された該熟成前ハロゲン化銀微粒子は、該管状構造装置により瞬時に設定温度まで達し、その後、パイプライン中で設定された時間だけ熟成が行われる。該熟成装置内の滞在時間が該微粒子の熟成時間となり、該熟成装置に導入される該微粒子の流量と、熟成装置内の内部体積により該熟成時間が決定される。

**【0032】**

以下に該熟成装置の一実施形態を示す。本実施形態は、恒温槽中に定置した熱

交換器と、同じく定置した連続的にオストワルト熟成を行うためのパイプラインにより構成される。熱交換器とは、伝熱性の高い素材でできた内径の細い送液配管を恒温槽中に浸けたものであり、送液配管を通過する乳剤の熱の出入りを高効率で短時間に制御できるものである。また、熱交換器の送液配管は攪拌羽根等により効率よく循環する恒温水に浸されており、送液配管中を通過する該微粒子を常に一定温度まで昇温することができる。この熱交換器により混合器で核形成した微粒子を、オストワルト熟成成長に必要な温度まで短時間で確実に昇温することができる。ここでいう短時間とは1分以内、好ましくは30秒以内、より好ましくは10秒以内である。

#### 【0033】

次に、連続的にオストワルト熟成を行うためのパイプラインとは、熱交換器により設定温度に制御された該微粒子をその温度で一定時間、該パイプライン中でオストワルト熟成するためのものである。該パイプラインも設定温度の恒温槽に定置しておく。この恒温槽は熱交換器の恒温層と共通の恒温槽でもよいし、異なる恒温槽でもよい。パイプライン中の熟成時間が短すぎると単分散化が終了せず小サイズ微粒子が残存し、また熟成時間が長すぎると、導入された該微粒子中に存在する双晶の異方成長性が出現してしまう。よって、パイプラインの内径、長さは通過する微粒子の流速やサイズによって適切に調整する必要がある。パイプライン中では滞留起きないことが望ましく、このパイプラインの内径が大きすぎるとパイプライン中で滞留おきてしまう可能性があるので、パイプラインの内径は適切な小ささ（通常、1mm～10mm程度、断面の形状は円、楕円、矩形、これらの扁平な形状など熟成と送液が適切に行える形状であればよい。またパイプラインは1本には限定されず、分岐させてもよい）が必要とされ、かつ、溶液粘度が高い場合などは圧力損失が起きない程度に該内径は大きい必要がある。

#### 【0034】

次に、本発明のハロゲン化銀微粒子調製について説明する。

#### 【0035】

本発明の混合器には、水溶性銀溶液、ハロゲン化アルカリ水溶液および分散媒

溶液を添加してハロゲン化銀微粒子を調製することができる。このとき、上記3溶液を別々に添加しても良いし、分散媒溶液をハロゲン化アルカリ水溶液と混合して添加してもよい。

#### 【0036】

本発明の水溶性銀溶液は、硝酸銀水溶液が好ましく用いられる。本発明のハロゲン化物アルカリ水溶液は、通常、臭化カリウム、臭化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム、沃化カリウム、沃化ナトリウムおよびそれらの混合物の水溶液が用いられる。

#### 【0037】

本発明の混合器に添加する水溶性銀溶液およびハロゲン化アルカリ水溶液の濃度は4 mol/リットル以下が好ましく、1 mol/リットル以下がさらに好ましい。添加液濃度は薄いほうが単分散化に有利であり本発明の単分散化効果は得られやすいが、1 mol/リットル以下（好ましくは0.01 mol/リットル以上）で本発明の効果は十分に得られる。水溶液の温度は5℃以上75℃以下が好ましい。

#### 【0038】

該微粒子中のハロゲン組成は、臭化銀、沃臭化銀、塩化銀、塩臭化銀、沃化銀、塩沃化銀および塩沃臭化銀から選択されるが、好ましくは沃化銀含量20モル%以下であり、より好ましくは10%以下の沃臭化銀である。

#### 【0039】

本発明の混合器に使用される分散媒には、ゼラチンが好ましく用いられる。このときゼラチンは生成するハロゲン化銀微粒子中の双晶発生確率に大きな影響を与える。該ハロゲン化銀微粒子をハロゲン化銀平板成長に利用する場合には、添加したハロゲン化銀粒子が速やかに溶解することが好ましい。そのため、双晶核が少ない方が好ましく、ゼラチン水溶液濃度は高い方が好ましい。但し、ゼラチン濃度が高いと、溶液の粘度も高くなり該ハロゲン化銀微粒子を添加した際に、均一な成長の妨げとなってしまう。ゼラチン水溶液濃度は添加される硝酸銀1gに対して0.2g以上、3g以下、ゼラチンが添加される濃度にするのが好ましく、0.3g以上にすることがさらに好ましく、0.4g以上にすることが最も好ましい。

**【0040】**

ハロゲン化銀微粒子の双晶粒子数の比率は、微粒子乳剤を40℃以下、好ましくは35℃以下の温度で、新核発生なしに高過飽和条件下で明確な粒子形状を示す所まで成長させ、該粒子のレプリカの透過型電子顕微鏡写真像を観察することにより求めることができる。詳細は特開平2-146033号の記載を参考にする事ができる。

本発明の単分散ハロゲン化銀微粒子調製装置により得られた単分散微粒子を、ハロゲン化銀平板粒子の成長に用いる場合は、該微粒子中の双晶比率が大きいと反応容器中で該微粒子中の双晶粒子が成長し、双晶微粒子由来の、目的と異なる形状の平板粒子、多重双晶粒子が残存する。そのためには該微粒子の双晶比率は、出来る限り低いことが望ましい。好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下、さらに好ましくは1%以下、もっとも好ましくは0%に近く検出できないことである。

**【0041】**

核形成時における双晶の発生を抑制するために、分散媒を含む溶液のpHは7以上であることが好ましく、より好ましくは8以上、さらに好ましくは10以上である。

**【0042】**

本発明の単分散ハロゲン化銀微粒子調製装置により得られた単分散微粒子を、ハロゲン化銀平板粒子の成長に用いる場合は、平板厚みを抑制し、ハロゲン化銀微粒子の凝集を抑制し、かつ熟成により望ましい単分散化の効果を得るためには、分子量30000以下程度の低分子量で酸化処理されたゼラチンを用いることが好ましい。

**【0043】**

本発明の単分散ハロゲン化銀微粒子調製装置により得られた単分散微粒子を、ハロゲン化銀平板粒子の成長に用いる場合は、該微粒子のサイズが平板成長後の平板厚みや、望みの平板粒子以外の微粒子残存等に大きく影響を及ぼす。そのような場合には該微粒子のサイズは、15nm以上40nm以下であることが好ましい。

**【0044】**

水溶性銀溶液、ハロゲン化アルカリ水溶液および分散媒溶液の混合器内への添加速度を速くすれば、該混合器の混合槽内での滞留時間が短くなり、得られる熟成前ハロゲン化銀微粒子は小サイズ化するが、逆に該微粒子の双晶比率は増加してしまう。また、該添加速度を遅くすれば、得られる熟成前ハロゲン化銀微粒子は大サイズ化し、かつ双晶比率は減少する。該添加速度は用途に応じて最適な設定を行う必要がある。

**【0045】**

該熟成において高い単分散化効果を得るため、熟成前ハロゲン化銀微粒子調製、もしくは該熟成、あるいはその両方において、過剰ハロゲンイオン濃度を制御する必要がある。沃臭化銀においては、 $pBr$  は 1.0 から 5.0 の範囲で各工程が行われることが好ましく、より好ましくは 1.7 から 4.0 であり、さらに好ましくは 1.9 から 3.5 である。熟成時の過剰ハロゲンイオン濃度は、熟成前微粒子調製時からその値に設定してもよいし、熟成開始直前に調整してもよい。

**【0046】**

該熟成の温度については、熟成前ハロゲン化銀微粒子の様態が変質するような加熱、もしくは凍結するような温度でなければ特に制限はないが、迅速かつ安定に熟成を行うためには、熟成時の温度は 30℃ から 70℃ であることが好ましく、40℃ から 60℃ であることがより好ましい。温度が高いほど、熟成時間を短くすることができるが、より単分散な微粒子を得るには適切な温度に設定する必要がある。

**【0047】**

熟成を行う時間に制限はなく、熟成をおこなう条件および望ましい微粒子の形状によってその時間は異なる。ただし、再現性よく安定した形状の単分散微粒子を調製するためには該熟成時間は適度に長い必要があるが、生産効率を上げるためには可能な限り該熟成時間は短い方がよい。50℃ の場合の好ましい熟成時間は 30 秒以上 60 分以内であり、より好ましくは 1 分以上 30 分以内であり、さらに好ましくは 2 分以上 20 分以内であり、特に好ましくは 3 分以上 15 分以内



であり、最も好ましくは4分以上10分以内である。

#### 【0048】

##### 【実施例】

以下に実施例をもって本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0049】

##### 実施例－1

##### (乳剤aの調製)

A g N O<sub>3</sub> (137 g) 水溶液1000mLを添加速度1.9 g/分で、等モルのK B rと平均分子量15000の低分子量酸化処理ゼラチン(200 g)を含む水溶液(K I 3モル%含む)を添加速度1.4 g/分で、それぞれ図1に示した密閉型攪拌槽に2本以上の回転軸を用いて攪拌する混合器に添加して熟成前ハロゲン化銀微粒子を調製した。それぞれの水溶液は25℃とした。また、混合器の攪拌回転数は、上端の攪拌羽根を毎分10000回転、下端の攪拌羽根を毎分6500回転とした。混合器の攪拌層は0.1 mLのものをを用いた。得られた熟成前微粒子を、制御された熟成を行えない移送配管(内径2 mm、全長0.3 m)を通して本発明の熟成装置に移送し、5分間、50℃において連続的な熟成をおこなった。熟成装置のパイプラインは内径3 mm(全長20 m)のテフロン製のものをを用いた。得られた熟成後の微粒子は数平均円相当径が26 nm、円相当径の変動係数が10%、双晶比率は6%であった。

##### (比較乳剤bの調製)

上記と同様の条件で混合器から得られた熟成前の微粒子について調べたところ、数平均円相当径が17 nm、円相当径の変動係数が36%、双晶比率は6%であった。

##### (比較乳剤cの調製)

K B r 1.2 g、平均分子量100000のゼラチン10 gを含む水溶液98.5 mLを40℃に保ち激しく攪拌した。温度を30℃に下げた後、乳剤bを1.52 mL加えた。その後、A g N O<sub>3</sub> (0.15 g) 水溶液3.5 mLと、K B r (0.14 g) を含む水溶液3.5 mLをダブルジェットで添加した。得られた

微粒子の数平均円相当径は 26 nm、円相当径の変動係数が 20%、双晶比率は 6%であった。

### 【0050】

以上の結果を、表 1 に示す。表 1 の結果から明らかなように、混合器のみにより調製した微粒子に比べ、本発明の一連の混合器と熟成装置を用いて微粒子調製を行った場合は、大幅に単分散化された微粒子を得ることができた。また、本発明の微粒子と同サイズまで乳剤 b を臨界成長を行った乳剤 c に比べても、本発明の微粒子の方が単分散であった。

### 【0051】

【表 1】

表 1

乳剤	連続式 熟成	数平均円相当径 (nm)	円相当径の変動 係数 (%)	双晶比率 (%)	備考
a	有	26	10	6	本発明
b	無	17	36	6	比較例
c	無	26	25	6	比較例

### 【0052】

#### 実施例 - 2

(比較乳剤 d の調製)

KBr 0.9 g、平均分子量 20000 のゼラチン 1.68 g を含む水溶液 934 mL を 5℃ に保ち激しく攪拌した。その後、AgNO<sub>3</sub> (1.2 g) 水溶液 320 mL と、KBr (0.53 g) を含む水溶液 320 mL を 4 分間、ダブルジェットで添加した。更に 90 分間攪拌した後、攪拌を停止した。得られた微粒子は、数平均円相当径が 26 nm、円相当径の変動係数が 16% であった。

(比較乳剤 e の調製)

乳剤 d と同様に微粒子形成を行ったが、90 分間の攪拌を 20℃ で行った。得られた微粒子は、数平均円相当径が 34 nm、円相当径の変動係数が 10% であった。

### 【0053】

以上の結果を表 2 に示す。バッチ式で微粒子調製を行った場合、5℃ で核形成

と熟成を行うと本発明の連続式の場合と同サイズの粒子が得られるが、低温のため単分散化の進行が遅く、本発明の単分散微粒子の乳剤aほど単分散化はできない。また、乳剤 d と同様の条件で核形成を行い、熟成温度を 2 0 ℃ に上げた場合は、本発明の単分散微粒子の乳剤 a と同じくらいまで単分散化したが、サイズはかなり大きくなってしまった。以上をまとめると、本発明の連続式熟成装置を用いて微粒子調製を行うことにより、バッチ式で微粒子調製を行った場合では困難であった小サイズ域での単分散化が短時間で可能となった。

【 0 0 5 4 】

【表 2】

表 2

乳剤	核形成温度 (℃)	熟成温度 (℃)	数平均円相当 径 (nm)	円相当径の変動 係数 (%)	備考
a	25	50	26	10	本発明
d	5	5	26	16	比較例
e	5	20	34	10	比較例

【 0 0 5 5 】

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施形態である混合器の製造工程を示す概略断面図である。

【図 2】 本発明の実施形態である混合器の攪拌装置に使用される磁気カップリングの概略構成を示す斜視図である。

【図 3】 図 2 に示した磁気カップリングの作用を示す斜視図である。

【 0 0 5 6 】

【符号の説明】

- 1 攪拌装置
- 2, 3, 4 液供給口
- 5 液排出口
- 6 攪拌槽
- 7 槽本体
- 8 シールプレート
- 9、10 攪拌羽根

1 1, 1 2 外部磁石

1 3, 1 4 モーター

1 5 回転中心軸線

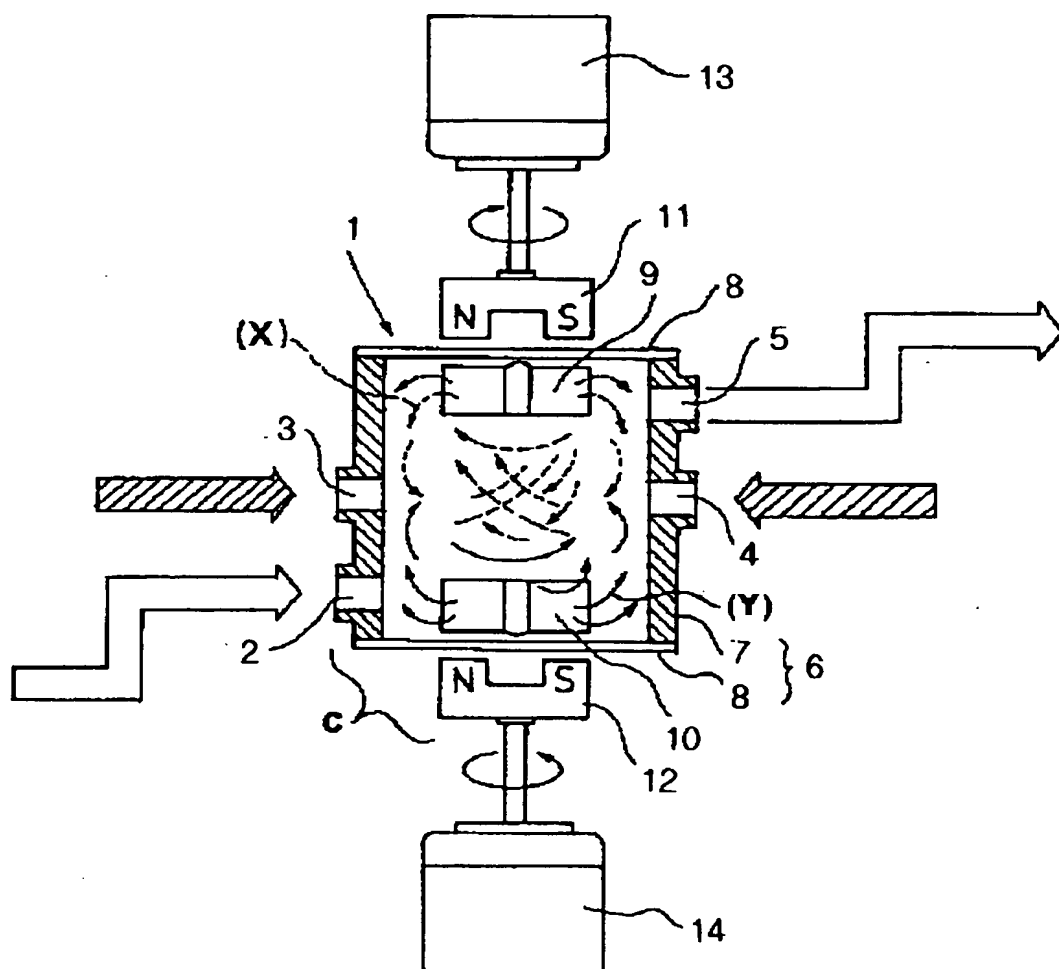
1 6 両面 2 極型磁石

1 7 左右 2 極型磁石

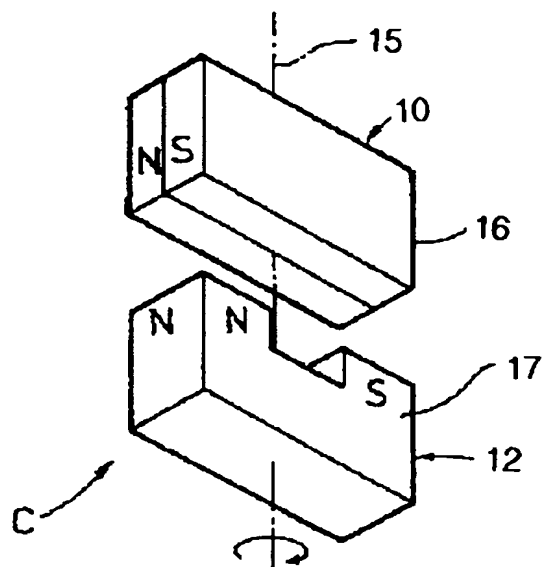
L 磁力線

【書類名】 図面

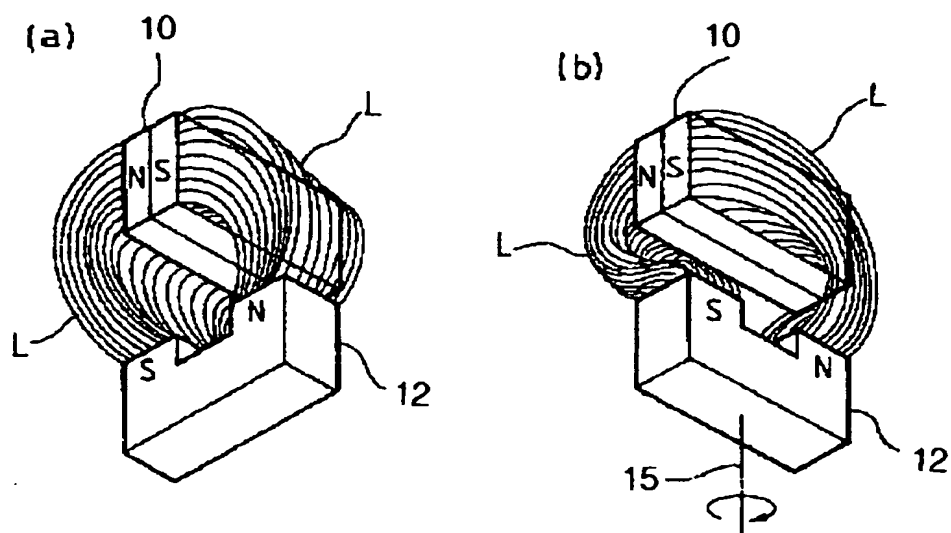
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 小サイズ域でサイズ制御可能な単分散ハロゲン化銀微粒子の連続式の製造方法を提供する。

【解決手段】 可溶性銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液を混合して連続的にハロゲン化銀微粒子を調製する方法において、核形成の後、パイプライン内で連続的にオストワルト熟成を施すハロゲン化銀微粒子乳剤の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 5 2 8 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社